

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 23 AUG 2000

WIPO PCT

4

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 22 oktober 1999 onder nummer 1013373,
ten name van:

**NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-
NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO**

10/030285

te Delft

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

NL 00/00479

"Nanocomposiet-deklagen",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 8 augustus 2000.

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus.

101001
22 OKT. 1999

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een samenstelling voor een deklaag waarbij een gelaagd, anorganisch vulmiddel wordt onderworpen aan een ionenuitwisseling met een modifier, welke modifier ten minste twee ionische groepen omvat, welke groepen van elkaar gescheiden worden door ten minste vier atomen, en waarbij het gemodificeerde vulmiddel samen met een polymeer wordt gedispergeerd in een verdunningsmiddel.

22 OKT. 1999

Titel: Nanocomposiet-deklagen

De uitvinding heeft betrekking op een samenstelling voor de vorming van een deklaag en op de deklaag gevormd van genoemde samenstelling.

In de literatuur is reeds meerdere malen geopperd om een gelaagd anorganisch vulmiddel, zoals een klei, in een deklaag op te nemen. Een moeilijkheid hierbij is echter dat samenstellingen voor deklagen doorgaans gebaseerd zijn op polymere systemen in een verdunningsmiddel. Deze polymere systemen hebben dikwijls een hydrofoob karakter, terwijl het vulmiddel een meer hydrofiel karakter heeft. Dat maakt beide componenten intrinsiek niet-mengbaar.

Er zijn verschillende, meer en minder succesvolle wijzen bekend om het probleem van de intrinsieke niet-mengbaarheid van beide materialen te verzachten. In de meeste gevallen wordt hiertoe een ionenuitwisseling uitgevoerd, waarbij ionen tussen de plaatjes van het gelaagde vulmiddel worden uitgewisseld voor ionen die een organisch karakter hebben, wat ze verenigbaar maakt met de polymere matrix.

Hoewel in publicaties hierover meestal wordt vermeld dat de beschreven methode voor het verenigen van het gelaagde vulmiddel en een polymere matrix betrekking heeft op zowel polymere bulkmaterialen als deklagen, wordt in de praktijk alleen ingegaan op de problematiek die speelt bij bulkmaterialen.

Bij deklagen speelt, behalve het geschetste probleem van de intrinsieke niet-mengbaarheid, nog een ander probleem. Na aanbrengen dient een samenstelling voor een deklaag uit te harden tot een vaste deklaag. Hierbij is niet alleen nodig dat het verdunningsmiddel verdampt, maar tevens dat een uithardingsreactie optreedt. Deze reactie wordt meestal geïnitieerd en/of gekatalyseerd door warmte, zuurstof, toevoeging van een extra reactant

(verknopingsmiddel) of licht (UV-straling). De aanwezigheid van het gelaagde vulmiddel mag het uithardingsproces natuurlijk niet storen. Gebleken is dat dit probleem nog niet afdoende is opgelost in de stand der techniek.

- 5 In de Europese octrooiaanvraag 0 791 556 wordt een in water dispergeerbaar organisch klei-complex beschreven, waarin een quaternair ammoniumion aanwezig is in de interlamellaire ruimten van een expandeerbaar phyllosilicaat. Het ammoniumion omvat een oxypropyleen-
10 eenheid en een oxyethyleen-eenheid. Het complex wordt toegepast voor het beheersen van de rheologie van een bekledingsmiddel op water-basis.

- De internationale octrooiaanvraag 98/56598 heeft betrekking op een barrière-deklaag bestaande uit een
15 elastomeer en een gedispergeerd, gelaagd vulmiddel in een vloeibare drager. De deklaag wordt met name bij (auto)banden toegepast. Teneinde het vulmiddel, dat bij voorkeur vermiculiet is, en de elastomeer goed te kunnen dispergeren in de vloeibare drager, wordt gebruik gemaakt
20 van een surfactant. Voorbeelden van geschikte surfactanten die worden genoemd zijn bekende benattingsmiddelen, anti-schuimmiddelen, emulgatoren, dispergeermiddelen en dergelijke. Bij voorkeur worden niet-ionische surfactanten toegepast.

- 25 De onderhavige uitvinding beoogt een bekledingssamenstelling te verschaffen omvattende een gelaagd, functioneel anorganisch vulmiddel, een polymere matrix en een verdunningsmiddel dat niet de nadelen van de bekende samenstellingen heeft. In het bijzonder wordt
30 beoogd dat de samenstelling na aanbrengen uithardt tot een deklaag met zeer goede eigenschappen, met name barrière-eigenschappen. Het is daarbij wenselijk dat het vulmiddel niet of nauwelijks een nadelig effect heeft op de uithardingsreactie van de samenstelling. Verder wordt
35 beoogd dat het vulmiddel homogeen gedispergeerd is door de samenstelling.

Verrassenderwijs is thans gevonden dat deze doelen kunnen worden bereikt door het gelaagde, anorganische vulmiddel te onderwerpen aan een ionenuitwisseling met een modifier alvorens het vulmiddel in een samenstelling voor een deklaag op te nemen, welke modifier ten minste twee ionische groepen omvat, welke groepen van elkaar gescheiden worden door ten minste vier atomen. Aldus betreft de uitvinding een werkwijze voor het bereiden van een samenstelling voor een deklaag waarbij een gelaagd, anorganisch vulmiddel wordt onderworpen aan een ionenuitwisseling met een modifier, welke modifier ten minste twee ionische groepen omvat, welke groepen van elkaar gescheiden worden door ten minste vier atomen, en waarbij het gemodificeerde vulmiddel samen met een polymeer wordt gedispergeerd in een verdunningsmiddel.

Door gebruik van de specifieke modifier wordt volgens de uitvinding bereikt dat het gelaagde, anorganische vulmiddel samen met het polymeer homogeen gedispergeerd wordt in het verdunningsmiddel. Voorts is gebleken dat het gemodificeerde vulmiddel in hoofdzaak geen nadelig effect heeft op de uitharding van de samenstelling wanneer deze is aangebracht ter vorming van een deklaag. De uitgeharde laag heeft bijzonder gunstige eigenschappen, zoals een verminderde permeabiliteit voor gassen en vloeistoffen, en een verbeterde hittebestendigheid. Voorts blijkt de deklaag verbeterde oppervlakte-eigenschappen (weerstand tegen krassen e.d.) te bezitten, zonder dat dit ten koste gaat van de hechting van de laag aan een ondergrond of van de flexibiliteit van de laag.

Het gelaagde anorganische vulmiddel dat volgens de uitvinding wordt gebruikt, kan zowel kationisch als anionisch van aard zijn. In beginsel kan elk anionisch of kationisch, op synthetische wijze of uit natuurlijke bron verkregen, vulmiddel worden gebruikt. Geschikte voorbeelden kunnen worden gekozen uit de klassen van kleien en gelaagde dubbele hydroxiden.

Uitermate geschikt zijn kleisoorten gebaseerd op gelaagde silicaten, zoals gelaagd phyllosilicaat dat is samengesteld uit magnesium- en/of aluminiumsilicaatlagen die elk ongeveer 7-12 Å dik zijn. Bijzondere voorkeur
 5 genieten smectietachtige kleimineralen zoals montmorilloniet, saponiet, hectoriet, fluorhectoriet, beidelliet, nontroniet, vermiculiet, halloysiet en stevensiet. Deze materialen verlenen zeer gunstige mechanische eigenschappen en een verhoogde thermische
 10 stabiliteit aan een deklaag.

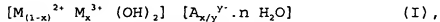
Een geschikte kleisoort heeft bij voorkeur een kationuitwisselingscapaciteit van 30 tot 250 milliequivalenten per 100 gram. Wanneer die capaciteit groter is dan genoemde bovengrens, blijkt het moeilijk de
 15 klei fijn te dispergeren op moleculair niveau vanwege de sterke onderlinge interactie van de kleilagen. Wanneer de kationuitwisselingscapaciteit lager is dan genoemde ondergrens blijkt de klei moeilijk te modificeren, doordat de interactie met de modifier klein is. Bij voorkeur
 20 wordt een klei gebruikt met een kationuitwisselingscapaciteit van 50 tot 200 milliequivalenten per 100 gram.

Een ander gelaagd, anorganisch vulmiddel dat volgens de uitvinding kan worden gebruikt, is een gelaagd dubbel
 hydroxide (LDH). Dit materiaal is een zogenaamde anionogene
 25 klei, die bestaat uit kristallijne plaatjes van afmetingen van enkele nanometers, waartussen zich anionen bevinden. Met deze anionen worden anionen anders dan hydroxylgroepen bedoeld. Een gelaagd dubbel hydroxide kan zowel natuurlijk als synthetisch van aard zijn. Voor een beschrijving van
 30 mogelijke bereidingswijzen voor een synthetisch gelaagd dubbel hydroxide wordt verwezen naar de Amerikaanse octrooischriften 3.539.306 en 3.650.704.

Bij voorkeur beschikt het gelaagde dubbele hydroxide over een groot contactoppervlak en een ionenuitwisselings-
 35 capaciteit van 0,5 tot 6 milliequivalenten per gram. Een LDH dat bij voorkeur wordt gebruikt is een hydrotalciet of

een hydrotalciet-achtig materiaal, omdat deze materialen eenvoudig synthetisch kunnen worden bereid, waarbij de gewenste eigenschappen zich uitstekend laten sturen.

Uitermate geschikt zijn hydrotalcieten gebleken die voldoen aan de formule (I):



waarin M^{2+} een tweewaardig kation, M^{3+} een driewaardig kation, x een getal tussen 0,15 en 0,5, y 1 of 2, n een getal van 1 tot 10 is, en A een anion gekozen uit de groep bestaande uit Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} en CO_3^{2-} is. Het tweewaardige kation is bij voorkeur gekozen uit de groep van twee-waardige magnesium-, zink-, nikkel-, ijzer-, koper-, kobalt-, calcium- en mangaanionen en combinaties van deze twee-waardige kationen. Het liefst is het tweewaardige kation een magnesium-, zink- of calciumion of een combinatie daarvan. Het drie-waardige kation is bij voorkeur gekozen uit de groep van drie-waardige aluminium-, chroom-, ijzer-, kobalt- en mangaanionen en combinaties van deze drie-waardige kationen. Het liefst is het drie-waardige kation een aluminium-, chroom- of ijzerion of een combinatie daarvan.

Het heeft de voorkeur dat het vulmiddel, wanneer het wordt verwerkt volgens de uitvinding, in hoofdzaak geen agglomeraten van plaatjes, die de gelaagde structuur vormen van het vulmiddel, bevat. Onder normale omstandigheden vormen de plaatjes agglomeraten, waarbij ze zich op elkaar stapelen. Volgens de uitvinding heeft het de voorkeur deze agglomeraten in hoofdzaak te verbreken, zodat afzonderlijke plaatjes met een onderlinge afstand tussen de plaatjes van tenminste 50 Å, bij voorkeur ten minste 75 Å, en nog liever ten minste 100 Å ontstaan. Deze afstand kan geschikt worden bepaald met behulp van röntgendiffractie-technieken.

Een voorbeeld van een geschikte wijze om de agglomeraten te verbreken, i.e. te deagglomereren, is een werkwijze waarbij het vulmiddel wordt gedispergeerd in, bij voorkeur, water dat in hoofdzaak vrij is van ionen. Dit

water heeft bij voorkeur een temperatuur van 20-60°C. Bij voorkeur bedraagt de hoeveelheid vulmiddel niet meer dan 10 gew.%, betrokken op de dispersie, zodat de viscositeit laag blijft. Dit heeft een positief effect op de verwerkbaarheid van de dispersie. Vervolgens laat men het vulmiddel zwellen gedurende een periode tussen een half uur en enkele uren. Andere methoden om de agglomeraten in het vulmiddel te verbreken zijn aan de vakman bekend.

Volgens de uitvinding wordt het vulmiddel onderworpen aan een ionenuitwisseling met de modifierator. Een belangrijk onderdeel van de uitvinding wordt gevormd door de specifieke keuze voor de modifierator. Dit is een verbinding die ten minste twee ionische groepen omvat, waarbij zich ten minste vier, bij voorkeur ten minste zeven, atomen tussen beide ionische groepen bevinden. Gevonden is dat een bijzonder homogene verdeling van het gemodificeerde vulmiddel in de samenstelling verkregen wordt, wanneer de modifierator een aromatische groep, zoals een eventueel gesubstitueerde benzeen- of naftaleengroep, omvat. Dit voordeel is met name merkbaar wanneer de aromatische groep zich tussen de ten minste twee ionische groepen bevindt.

De aard van de ionische groepen zal afhangen van het soort vulmiddel dat gekozen is. Wanneer het vulmiddel een kationische klei is, zal ten minste één ionische groep kationisch zijn. Goede resultaten zijn behaald met ammonium-, sulfonium- en fosfoniumgroepen. Wanneer het vulmiddel een gelaagd dubbel hydroxide is, zal ten minste één ionische groep een anionische groep zijn. Voorbeelden van geschikte anionische groepen zijn carboxylaat-, sulfonaat- en fosfonaatgroepen.

In een voorkeursuitvoeringsvorm is de modifierator een kleurstof. Op die wijze kan de modifierator worden benut om een deklaag een bepaalde gewenste kleur te geven. Geschikt zijn kationische en anionische kleurstoffen en kleurstoffen die door protonering of deprotonering in

kationisch of anionische vorm kunnen worden gebracht. Dit zijn bijvoorbeeld kleurstoffen met N', P', S' functionaliteiten en/of afgeleiden hiervan. Daarnaast gaat de voorkeur uit naar kleurstoffen met anionische functionaliteiten zoals RCO_2^- , $\text{RP}(\text{O})\text{O}_2^{2-}$ en RSO_3^- , waarbij R is gedefinieerd als een alkyl-, aryl- of alkylarylgroep. Tevens hebben kleurstoffen waarbij de lading over verschillende functionele groepen verdeeld is de voorkeur. Voorbeelden van geschikte kleurstoffen worden onder meer

10 vermeld in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, band 11, Verlag Chemie, Weinheim, 1976 onder "Farbstoffen".

De ionenuitwisseling kan plaatsvinden door aan een dispersie van het vulmiddel in warm water, bij voorkeur de dispersie die hierboven is omschreven, een oplossing van de

15 modifierator toe te voegen. De modifierator is bij voorkeur opgelost in water in een concentratie tussen 1% en 50%. De hoeveelheid modifierator die wordt gebruikt bij de ionenuitwisseling wordt gekozen afhankelijk van de ionenuitwisselcapaciteit (CEC) van het vulmiddel en

20 molmassa en aantal reactieve en/of ionische groepen van de modifierator. De pH van de modifieratoroplossing ligt bij voorkeur tussen 2 en 10, afhankelijk van het gekozen vulmiddel en de modifierator, en kan worden ingesteld met geschikte buffers. De hoeveelheid toegepaste modifierator

25 bedraagt bij voorkeur 50 tot 150% van de ionen uitwisselingscapaciteit van het vulmiddel (klei).

Na de ionenuitwisseling, wordt het gemodificeerde vulmiddel bij voorkeur enkele malen gewassen met water en gefiltreerd. Desgewenst kan het materiaal worden gedroogd,

30 bijvoorbeeld in een oven of door sproei- of vriesdrogen, waarna het gemalen kan worden tot een poeder om de verwerkbaarheid te verbeteren. Het aldus verkregen materiaal kan op gebruikelijke wijze worden geformuleerd in een samenstelling voor een deklaag.

35 Hiertoe worden in willekeurige volgorde het gemodificeerde vulmiddel en het polymeer gedispergeerd in

een geschikt verdunningsmiddel. Gebleken is dat vooral samenstellingen op basis van polaire verdunningsmiddelen, zoals water, alcoholen (ethanol) ethers, esters, ketonen (aceton) en combinaties daarvan, voordeel hebben van de
 5 uitvinding.

Het polymeer wordt gemengd met het verdunningsmiddel en het gemodificeerde vulmiddel, waarna de gehele samenstelling homogeen wordt gemengd met behulp van bekende dispersietechnieken, zoals mechanisch roeren, ultrasoon
 10 trillen, dispergeren e.d. Afhankelijk van de aard van de uithardingsreactie kunnen initiator, additieven en pigmenten aan de samenstelling toegevoegd worden. Het gehalte initiator is doorgaans ongeveer 0.01 tot 10 gew.% ten opzichte van polymeriseerbare eenheden, bij voorkeur
 15 tussen 0.1 en 1% van de polymeriseerbare eenheden. Het gehalte additief kan tussen de 0 en 15 gew.% van de gehele samenstelling zijn, bij voorkeur tussen 0 en 3%. Het gehalte pigment kan variëren van 0 tot 50 gew.%. Bij voorkeur ligt dit tussen 0 en 25%. Het is ook mogelijk om
 20 een deklaag-formulering volledig aan te maken, waarna het gemodificeerde vulmiddel toegevoegd wordt. Een homogeen mengsel wordt verkregen volgens aan de vakman bekende technieken, zoals het geheel bijvoorbeeld 30 minuten ultrasoon te trillen.

25 Het polymeer dat in de samenstelling wordt opgenomen, kan elk polymeer zijn dat gebruikelijk is in samenstellingen voor deklagen.

De volgende polymeren kunnen worden gebruikt in de onderhavige samenstelling: polyurethanen; polyacrylaten;
 30 polymethacrylaten; polyesters; polyethers; polyolefines; polystyreen; polyvinylchloride; alkyden; nitrocellulose; epoxides; phenol-harsen; amino-harsen; siliconen; polysiloxanen, en organisch-anorganisch hybride materialen; en combinaties daarvan. De volgende polymeren hebben de
 35 voorkeur: polyurethanen; polyacrylaten; polysiloxanen; polyesters; polyethers en organisch-anorganisch hybride

materialen. Met organisch-anorganisch hybride materialen worden materialen bedoeld, die zijn opgebouwd uit een combinatie van op moleculair niveau chemisch onderling verbonden polymere organische en anorganische/keramische componenten, welke tevens daarin gedispergeerde anorganische nanodeeltjes kunnen bevatten.

De samenstelling kan worden toegepast voor het op gebruikelijke wijze aanbrengen van deklagen. Geschikte wijzen van aanbrengen zijn bijvoorbeeld gieten, vernevelen, strijken en dergelijke. Na aanbrengen verdampt het verdunningsmiddel (drogen) en vindt een uitharding plaats. De onderhavige samenstelling is geschikt voor het aanbrengen van deklagen op substraten van allerlei aard. Voorbeelden van materialen waarop het substraat kan zijn gebaseerd omvatten hout, metaal, kunststof, glas, textiel en dergelijke.

De uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

20 Voorbeeld 1

20 Gram van een EXM 757 klei werd gedispergeerd in een overmaat water en onderworpen aan een reactie met 6,1 gram methyleenblauw (95 meq methyleenblauw, gebaseerd op 100 gram vaste klei, dat is 100% van de uitwisselingscapaciteit van de klei). Na roeren gedurende 30 minuten bij 60°C, werd de vaste klei, gemodificeerd met methyleenblauw gefiltreerd, en gezuiverd totdat er geen sporen van chloorionen meer aanwezig waren. Het verkregen materiaal werd vervolgens gevriesdroogd.

De aldus gemodificeerde klei werd toegepast in een watergedragen polyurethaan/polycarbonaatdiol samenstelling (NeoRez R986, commercieel verkrijgbaar bij Zeneca Resins B.V., vaste stofgehalte 35%). Hiertoe werd 1,02 gram van de gemodificeerde klei gemengd met de samenstelling zodat een product werd verkregen dat 2,5 gew.% aan klei bevatte, gebaseerd op de totale hoeveelheid vast materiaal. Het

mengsel werd zo lang geroerd dat er geen vaste deeltjes meer zichtbaar waren.

Van de samenstelling die zo werd verkregen, werden deklagen aangebracht met een dikte van 90 µm op substraten van staal, glas en aluminium. Daarnaast werd eenzelfde deklaag aangebracht van de watergedragen polyurethaan/polycarbonaatdiol samenstelling zonder gemodificeerde klei. Van alle deklagen konden geen noemenswaardige verschillen worden aangetoond in potlood hardheid (ASTM D3363-92A), bend test flexibiliteit (ASTM D 522-93A) en cross-hatch hechting (ASTM D 3359-95). De klei-bevattende lagen bleken 42% minder doorlaatbaar voor vocht (ASTM E96).

15 Voorbeeld 2

20 Gram van een EXM 757 klei werd gedispergeerd in een overmaat water en onderworpen aan een reactie met 5,1 gram methyleenrood (95 meq methyleenrood, gebaseerd op 100 gram vaste klei, dat is 100% van de uitwisselingscapaciteit van de klei). Na roeren gedurende 30 minuten bij 60°C, werd de vaste klei, gemodificeerd met methyleenrood gefiltreerd, en gezuiverd totdat er geen sporen van chloorionen meer aanwezig waren. Het verkregen materiaal werd vervolgens gevriesdroogd.

25 De aldus gemodificeerde klei werd toegepast in een watergedragen acryl/styreen samenstelling (NeoCryl XK-62, commercieel verkrijgbaar bij Zeneca Resins B.V., vaste stofgehalte 42%). Hiertoe werd 0,67 gram van de gemodificeerde klei gemengd met de samenstelling zodat een product werd verkregen dat 2,5 gew.% aan klei bevatte, gebaseerd op de totale hoeveelheid vast materiaal. Het mengsel werd zo lang geroerd dat er geen zichtbare vaste deeltjes meer zichtbaar waren.

35 Van de samenstelling die zo werd verkregen, werden deklagen aangebracht met een dikte van 90 µm op substraten van staal, glas en aluminium. Daarnaast werd eenzelfde

- deklaag aangebracht van de watergedragen acryl/styreen samenstelling zonder gemodificeerde klei. Van alle deklagen konden geen noemenswaardige verschillen worden aangetoond in hardheid, flexibiliteit en hechting. Met behulp van
- 5 thermografische analysetechnieken werd vastgesteld dat de klei-bevattende lagen een 30°C hogere degradatietemperatuur bleken te hebben.

Voorbeeld 3

- 10 20 gram van een EXM 757 klei werd gedispergeerd in een overmaat water en onderworpen aan een reactie met 4,2 gram methyleenblauw natriumaminoundecanaat (95 meq 4-amino-1-naftaleensulfonzuur, gebaseerd op 100 gram vaste klei, dat is 100% van de uitwisselingscapaciteit van de klei). Na
- 15 roeren gedurende 30 minuten bij 60°C, werd de vaste klei, gemodificeerd met 4-amino-1-naftaleensulfonzuur gefiltreerd, en gezuiverd totdat er geen sporen van chloorionen meer aanwezig waren. Het verkregen materiaal werd vervolgens gevriesdroogd.

- 20 De aldus gemodificeerde klei werd toegepast in een organisch/anorganisch-hybride samenstelling. Deze samenstelling bevatte 50 mol% 3-glycidoxypropyltrimethoxysilaan (Aldrich), 30 mol% methyltrimethoxysilaan (Aldrich) en 20 mol% aluminium-tri(sec)butoxide (Aldrich). Deze
- 25 hybride samenstelling werd bereid door mengen van de bestanddelen en hydrolyse onder toepassing van 1 mol-equivalent water, gebaseerd op de hoeveelheid alkoxiden.

- 35 Gram van de hybride samenstelling (vaste stofgehalte 40 gew.%) werd gemengd met 1,09 gram van de gemodificeerde klei. Deze hoeveelheid komt overeen met 5
- 30 gew.% klei, op basis van gewicht aan vaste stof. Een deklaag werd aangebracht en de laag werd gedurende 3 uur bij 150°C uitgehard. Het bleek dat de laagdikte eenvoudig kon worden gevarieerd tussen 1 en 10 µm.

Dit is niet mogelijk met formulering die geen gemodificeerde klei bevatten, omdat deze vaak scheuren vertonen.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van een samenstelling voor een deklaag waarbij een gelaagd, anorganisch vulmiddel wordt onderworpen aan een ionenuitwisseling met een modifier, welke modifier ten minste twee ionische groepen omvat, welke groepen van elkaar gescheiden worden door ten minste vier atomen, en waarbij het gemodificeerde vulmiddel samen met een polymeer wordt gedispergeerd in een verdunningsmiddel.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het gelaagde, anorganische vulmiddel een natuurlijke of synthetische klei is met een kationenuitwisselingscapaciteit van 30-200 milliequivalenten per 100 gram.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij de modifier ten minste één kationische groep omvat.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, waarbij de kationische groep een ammonium-, fosfonium- of sulfoniumgroep is.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het gelaagde anorganische vulmiddel een natuurlijk of synthetisch gelaagd dubbel hydroxide is.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij het gelaagde dubbele hydroxide voldoet aan de formule (I):

$$[M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] [A_{x/y}^{y-} \cdot n H_2O] \quad (I),$$
 waarin M^{2+} een tweewaardig kation, M^{3+} een driewaardig kation, x een getal tussen 0,15 en 0,5, y 1 of 2, n een getal van 1 tot 10 is, en A een anion gekozen uit de groep bestaande uit Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} en CO_3^{2-} is.
7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, waarbij de modifier ten minste één anionische groep omvat.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij de anionische groep een carbonaat-, sulfonaat-, of fosfonaatgroep is.
9. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de modifier een aromaatgroep omvat.

10. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij de modifier een organische kleurstof is.
11. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het verdunningsmiddel polair is.
- 5 12. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het polymeer is gekozen uit de groep van polyurethanen; polyacrylaten; polymethacrylaten; polyesters; polyethers; polyolefines; polystyreen; polyvinylchloride; alkyden; nitrocellulose; epoxides;
- 10 phenol-harsen; amino-harsen; siliconen; polysiloxanen, organisch-anorganisch hybride materialen; en combinaties daarvan.
13. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij tevens een initiator wordt gedispergeerd in het
- 15 verdunningsmiddel.
14. Samenstelling voor deklaag verkrijgbaar volgens één van de voorgaande conclusies.
15. Samenstelling voor deklaag omvattende een polymeer en een gemodificeerd gelaagd anorganisch vulmiddel
- 20 gedispergeerd in een verdunningsmiddel, waarbij het vulmiddel is gemodificeerd door ionenuitwisseling met een modifier die ten minste twee ionische groepen omvat, welke groepen van elkaar gescheiden worden door ten minste vier atomen.
- 25 16. Toepassing van een samenstelling volgens conclusie 14 of 15 voor het vormen van een deklaag.
17. Deklaag gevormd na uitharden van een aangebrachte samenstelling volgens conclusie 14 of 15.
18. Gelaagd anorganisch vulmiddel gemodificeerd door
- 30 ionenuitwisseling met een modifier die ten minste twee ionische groepen omvat, welke groepen van elkaar gescheiden worden door ten minste vier atomen.